

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 43 664 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 43 664.1  
22 Anmeldetag: 21. 12. 93  
43 Offenlegungstag: 22. 6. 95

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 K 5/49

C 08 K 5/527  
C 08 K 5/5398  
C 08 K 3/32  
D 06 M 13/292  
D 06 M 15/21  
D 06 M 15/09  
D 06 M 11/72  
D 06 N 3/04  
// C 09 K 21/12, 21/14,  
21/04, D 06 M 15/227,  
15/327, 15/263, C 08 L  
23/02, 9/00, 25/00,  
31/02, 33/06

DE 43 43 664 A 1

71 Anmelder:  
Pfersee Chemie GmbH, 86462 Langweid, DE

72 Erfinder:  
Bernhelm, Michael, Dr., 86482 Aystetten, DE; Walz,  
Dieter, 86356 Neusäß, DE; Csajagi, Sandor, 86179  
Augsburg, DE

54 Phosphorverbindungen und Polymere enthaltende flammhemmende Zusammensetzungen

57 Zusammensetzungen, welche Homo- oder Copolymere und heterocyclische organische Phosphorverbindungen enthalten, eignen sich für die Behandlung von Flächengebilden aus Fasermaterialien. Mit Formulierungen, welche solche Zusammensetzungen enthalten, lassen sich unter anderem Deko-Stoffe und Bezugstoffe beschichten. Dadurch werden den Flächengebilden gute flammhemmende Eigenschaften ohne Verwendung nennenswerter Mengen an Antimon- oder Halogenverbindungen verliehen. Die so behandelten Materialien weisen angenehm weichen Griff auf.

DE 43 43 664 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 95 508 025/537

6/37

## Beschreibung

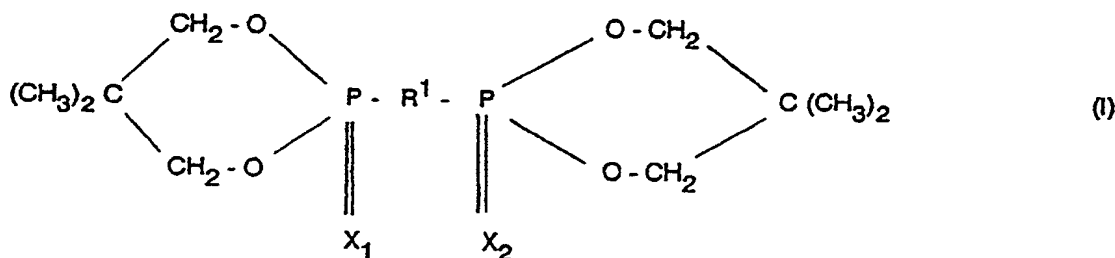
Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche sich für die Behandlung von Flächengebilden aus Fasermaterialien eignen und diesem flammhemmende Eigenschaften verleihen. Sie betrifft ferner die Verwendung dieser Zusammensetzungen.

Es ist bekannt, Flächengebilde aus Fasermaterialien wie z. B. Gewebe, Gewirke, non-wovens mit bestimmten Zusammensetzungen zu behandeln, um flammhemmende Eigenschaften zu erzielen. Hierfür wurden bereits Zusammensetzungen verwendet, welche Antimonverbindungen und/oder Halogenverbindungen enthalten. Solche Systeme weisen jedoch Nachteile bezüglich Ökologie und Toxikologie auf. Außerdem können aus den genannten Zusammensetzungen im Brandfall schädliche Emissionen resultieren. Antimon- und/oder Halogenverbindungen enthaltende Zusammensetzungen führen daneben häufig nach Beschichtung von Flächengebilden zu stark pigmentierten Oberflächen, d. h. zu Filmen geringer Transparenz. Weiterhin ist es bekannt, phosphorhaltige Verbindungen mit N-Methylolgruppen in Foulardprozessen für die flammhemmende Ausrüstung von Cellulose einzusetzen. Hierbei findet zwecks Fixierung dieser Verbindungen an Cellulose eine Hitzebehandlung unter Säurekatalyse statt. Für die Beschichtung von Flächengebilden, bei der die Anwesenheit von Säure nicht erwünscht ist, eignen sich diese N-Methylolverbindungen nicht. Außerdem ist der flammhemmende Effekt dieser Verbindungen auf Materialien aus synthetischen Fasern nicht optimal.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Zusammensetzung zu entwickeln, welche im wesentlichen frei von Antimonverbindungen und Halogenverbindungen ist, auf Fasermaterialien aus natürlichen, halb-synthetischen und synthetischen Fasern wie z. B. Cellulose, Polyester, Polyamid, Polyacrylnitril, Viskose oder deren Gemischen gute flammhemmende Effekte ergibt und den behandelten Fasermaterialien weichen Griff verleiht. Außerdem sollten die Zusammensetzungen bei Behandlung von Florware und von Ware, welche nach der Ausrüstung vernäht wird, zu guten Florfestigkeiten bzw. guten Nahtschiebefestigkeiten führen. Ferner sollten die Zusammensetzungen insbesondere in Beschichtungsprozessen, z. B. Rückenbeschichtung von Flächengebilden aus Fasermaterialien wie z. B. Dekostoffen, Möbelbezugsstoffen, Teppichware einsetzbar sein. Vorzugsweise sollten die Zusammensetzungen im wesentlichen frei von Formaldehyd oder N-Methylolverbindungen sein.

Die Aufgabe wurde gelöst durch eine Zusammensetzung, welche im wesentlichen frei von Antimon- und frei von Halogenverbindungen ist und mindestens folgende Komponenten enthält:

a) eine Verbindung oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel (I)



wobei  $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  unabhängig voneinander für O oder S stehen und  $\text{R}^1$  für  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  oder für  $-\text{OCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{O}-$  steht.

b) ein Homopolymer oder Copolymer aufgebaut aus einem oder mehreren Monomeren folgender Struktur (II)



worin  $\text{R}^3$  für H oder  $\text{CH}_3$  steht, worin Z und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen, den Phenylrest, den Rest  $-\text{OCOR}^2$  oder den Rest  $-\text{COOR}^2$  stehen, worin  $\text{R}^2$  für einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht.

Die oben und in Anspruch 1 enthaltene Passage "im wesentlichen frei" bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine Antimon- und keine Halogenverbindungen und vorzugsweise auch keinen freien oder als  $-\text{N}-\text{CH}_2\text{OH}$  gebundenen Formaldehyd in Mengen von jeweils mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Zusammensetzung enthalten. Vorzugsweise enthalten die Zusammensetzungen nicht mehr als je 0,1 Gew.-% der genannten Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen folgende Vorteile auf:

1. Sie sind im wesentlichen frei von Antimon- und Halogenverbindungen und weisen daher bezüglich Ökologie, Toxikologie und Emissionen im Brandfall Vorteile gegenüber Zusammensetzungen auf, welche größere Mengen an diesen Verbindungen enthalten.

2. Sie eignen sich ausgezeichnet zur Verwendung in Formulierungen, mit denen Flächengebilde aus den verschiedensten Fasermaterialien beschichtet werden. Sie verleihen diesen Flächengebilden gute flammhemmende Eigenschaften, so daß diese Flächengebilde den Brenntest nach BS (British Standard) 5852 bestehen. Bisher sind aus dem Stand der Technik noch keine Sb- und halogenfreien Zusammensetzungen bekannt, die für Beschichtungsprozesse geeignet sind und mit denen sich akzeptable flammhemmende Wirkung erzielen läßt.

3. Florware, welche mit einer Formulierung beschichtet wurde, welche eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält, zeigt gute Verfestigung des Flors.

4. Flächengebilde, welche mit erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenden Formulierungen beschichtet wurden, zeigen nach dem Konfektionieren (Vernähen) gute Nahtfestigkeiten.

5. Die mit erfindungsgemäßen Zusammensetzungen behandelten Fasermaterialien zeigen angenehm weichen Griff.

6. Nach Beschichtung und Trocknung resultiert an den beschichteten Oberflächen eine transparente oder weitgehend transparente Beschichtung.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen weisen mindestens die nachfolgend und in den Ansprüchen beschriebenen Komponenten a) und b) auf, daneben vorzugsweise noch eine oder mehrere der Komponenten c) bis e). Vorzugsweise liegen die Komponenten a) bis e) in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in folgenden relativen Mengenverhältnissen zueinander vor:

Komponente a): 8 bis 20 Gew.-Teile  
 Komponente b): 15 bis 30 Gew.-Teile  
 Komponente c): 0 bis 10 Gew.-Teile  
 Komponente d): 0 bis 10 Gew.-Teile  
 Komponente e): 0 bis 3 Gew.-Teile.

Diese Mengen sind jeweils auf wasserfreie Substanzen bezogen.

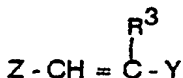
Außerdem können erfindungsgemäße Zusammensetzungen noch weitere antimon- und halogenfreie Produkte enthalten, welche dem Fachmann für Beschichtungsprozesse bekannt sind, z. B. Aluminiumhydroxid, Fettsäureamide, Silikone. Außerdem enthalten sie im Normalfall Wasser, und zwar in einer Menge, die sich nach dem vorgesehenen Einsatzzweck und nach Art und der Menge der übrigen Komponenten richtet, insbesondere nach der Menge an ggf. anwesendem Verdicker, da die Verwendung für Beschichtungszwecke die Einhaltung bestimmter Viskositätsbereiche erfordert.

#### Komponente a)

Hierbei handelt es sich um eine Verbindung der oben und in Anspruch 1 genannten Formel (I). Es können auch Gemische von mehreren Verbindungen, welche unter Formel (I) fallen, enthalten sein. Verbindungen der Formel (I) sind aus "Kunststoffe" 76 (1985), 10, Seiten 943 bis 947 bekannt und im Handel (z. B. Sandoflam® der Firma Sandoz, Basel, CH) erhältlich. Besonders geeignet als Komponente a) ist eine Verbindung der Formel (I), in der  $X_1$  und  $X_2$  für Schwefel und  $R^1$  für Sauerstoff stehen. Gemäß dieser Veröffentlichung in "Kunststoffe" können Verbindungen der Formel (I) als Additive für Kunststoffe eingesetzt werden. Für Beschichtungen von Flächengebilden sind sie jedoch ohne weitere Zusätze nicht geeignet, auch nicht für den Fall, daß noch ein Verdicker zugesetzt ist.

#### Komponente b)

Komponente b) ist ein Homopolymer oder Copolymer, das ausschließlich aus einem oder mehreren Monomeren der Formel (II) aufgebaut ist, nämlich aus Monomeren der Formel



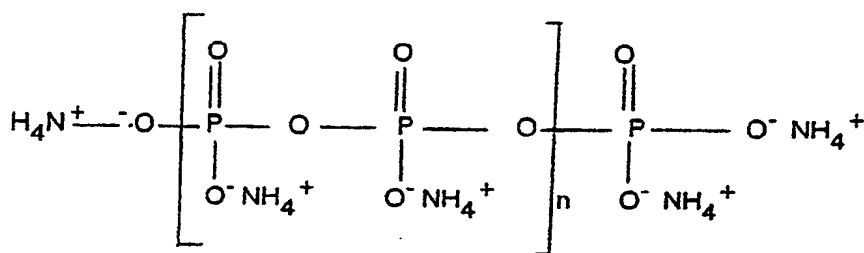
Hierzu steht  $R^3$  für Wasserstoff oder einen Methylrest. Z und Y stehen unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, den Rest  $-\text{OCOR}^2$  oder den Rest  $-\text{COOR}^2$ , wobei  $R^2$  für einen gesättigten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Gut geeignet als Komponente b) sind z. B. Butadien-Styrol-Copolymere, Copolymere aus Estern des Vinylalkohols mit  $\alpha$ -Olefinen sowie Homo- oder copolymere, welche als Monomerbaustein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure enthalten. Bevorzugt als Komponenten b) sind Copolymere aus Vinylacetat und Ethylen (z. B. aufgebaut aus 80 bis 85 Gew.-Teilen Vinylacetat und 15–20 Gew.-Teilen Polyethylen) oder Copolymere auf Basis Butylacrylat und Methylmethacrylat. Als Komponente b) geeignete Homo- oder Copolymere sind im Handel erhältlich oder können aus den Monomeren nach dem Fachmann geläufigen Methoden hergestellt werden. Auch Gemische von Homo- oder Copolymeren, welche aus Monomeren der Formel (II) aufgebaut sind, können als Komponente b) eingesetzt werden. Die Komponente b) wirkt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Bindemittel.

## Komponente c)

Diese Komponente ist in einer bevorzugten Ausführungsform in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich enthalten. Sie wirkt als Weichmacher für Komponente b) und führt daher zu einem noch weiche-  
 5 Griff der behandelten Fasermaterialien. Daneben erhöht sie wegen des Gehalts an Phosphor die flammhemmen-  
 de Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Komponente c) ist eine Verbindung oder ein Ge-  
 misch von Verbindungen der Formel (III), nämlich der Formel:  $(R^4O)_3P=O$ . In diesen Phosphorsäuretriestern  
 stehen alle drei Reste  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils für einen Phenylrest oder einen gesättigten, linearen  
 10 oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist mindestens einer der Reste  $R^4$  ein  
 linearer oder verzweigter Alkylrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt als Komponente c)  
 sind Phosphorsäuretriester der Formel (III), bei denen einer oder zwei der Reste  $R^4$  für Phenylreste und einer  
 oder zwei der Reste  $R^4$  für Alkylreste mit 8 bis 12 C-Atomen stehen, wobei es sich hier um verzweigte oder  
 lineare Alkylreste handeln kann. Geeignete Produkte der Formel (III) sind handelsüblich oder nach bekannten  
 Methoden herstellbar.

## Komponente d)

Komponente a) ist ein Ammoniumpolyphosphat der Formel



oder ein Polyphosphat dieser Formel, bei dem ein Teil der  $NH_4^+$ -Ionen durch Wasserstoff ersetzt ist. n besitzt hierbei einen Wert von mindestens 10.

Für hohe Werte von n nähert sich dies der Summenformel  $(NH_4PO_3)_n$ . In den für die erfindungsgemäßen  
 35 Zusammensetzungen geeigneten Ammoniumpolyphosphaten besitzt n im Normalfall einen Wert von 500 bis  
 2000, vorzugsweise von 600 bis 1500. Solche Polyphosphate sind handelsübliche Produkte, welche sich beispie-  
 lweise durch Neutralisation von Meta- oder Polyphosphorsäure mit Ammoniak erhalten lassen. Die zugrunde  
 liegenden Meta- oder Polyphosphorsäuren müssen in den als Komponente d) verwendbaren Ammoniumpoly-  
 40 phosphaten nicht vollständig, sondern können gegebenenfalls nur teilweise durch Ammoniak neutralisiert sein,  
 d. h. die geeigneten Polyphosphate können noch saure, an Phosphor gebundene, OH-Gruppen enthalten. Minde-  
 stens 80% der sauren Wasserstoffatome der zugrunde liegenden Säure sollten jedoch durch  $NH_4^+$  ersetzt sein,  
 d. h. der Neutralisationsgrad sollte mindestens 80% betragen. Es hat sich herausgestellt, daß Ammoniumpoly-  
 phosphat, das nur wenig löslich in Wasser ist, d. h. von dem sich nicht mehr als etwa 20 g in 1 l Wasser lösen,  
 besonders geeignet ist.

Das Ammoniumpolyphosphat kann als solches oder auch in Form von Mikrokapseln verwendet werden,  
 wobei der Mantel dieser Mikrokapseln aus Melaminharzen bestehen kann.

## Komponente e)

Komponente e) ist ein Verdicker auf Basis Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol  
 oder auf Basis eines Salzes der Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure. Die hier genannten Produkte sind im  
 Handel erhältlich und können als solche eingesetzt werden. Auch Gemische dieser Produkte sind verwendbar.  
 Bei den Salzen der Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure handelt es sich vorzugsweise um deren Ammonium-  
 salze.

Wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch Pflatschen auf Fasermaterialien aufgebracht wer-  
 55 den sollen, geschieht dies im Normalfall so, daß die Zusammensetzungen in Form wäßriger Dispersionen  
 aufgebracht werden. Hierzu werden sie, normalerweise unter Verwendung eines oder mehrerer geeigneter  
 Dispergatoren, in Wasser dispergiert. Als Dispergatoren geeignet sind bekannte Produkte, wie z. B. ethoxilierte  
 Fettalkohole, ethoxilierte Fettsäuren und ethoxilierte Fettamine oder als Schutzkolloide wirkende Polyvinylal-  
 60 kohole.

Bei der Applikation mittels Pflatschen wird normalerweise eine wäßrige Dispersion, welche eine erfindungs-  
 gemäße Zusammensetzung enthält, in Form einer Behandlungsflotte hergestellt. Diese Flotte befindet sich in  
 einem Behälter, in den eine rotierende Walze taucht und so Behandlungsflotte an ihrer Oberfläche mitführt.  
 Über die Oberfläche der rotierenden Walze wird das Flächengebilde aus Fasermaterial geführt, so daß hierdurch  
 65 auf das Flächengebilde Behandlungsflotte aufgebracht wird. Für diesen Prozeß ist normalerweise ein Zusatz von  
 Verdicker zu einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung bzw. zu der Behandlungsflotte nicht erforderlich, im  
 Einzelfall kann jedoch ein Verdickungsmittel zur Regulierung der Viskosität zugesetzt werden.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen bzw. von Formulierungen, welche sie enthalten,

kann in bequemer Weise dadurch erfolgen, daß man die einzelnen Komponenten ggf. inklusive Wasser gleichzeitig oder nacheinander bei Raumtemperatur zusammengibt und anschließend eine Homogenisierung durchführt, vielfach genügt hierfür ein einfacher Rührvorgang.

Bevorzugt werden erfindungsgemäße Zusammensetzungen über einen Beschichtungsvorgang auf die Flächengebilde aufgebracht. Diese Applikation kann auf einer oder auf beiden Oberflächen des Flächengebildes stattfinden. In der Mehrzahl der Fälle wird eine Beschichtung nur auf einer Oberfläche, z. B. als sogenannte Rückenbeschichtung, durchgeführt.

Für den Beschichtungsvorgang muß die Formulierung, mit der beschichtet wird, innerhalb eines bestimmten Viskositätsbereichs liegen, der durch die verwendete Technologie vorgegeben ist. Damit die Formulierungen, welche erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten, eine für Beschichtung geeignete Viskosität aufweisen, müssen sie normalerweise einen oder mehrere Verdicker enthalten, welche vorzugsweise aus den genannten Substanzklassen ausgewählt sind. Die Formulierungen, welche für Beschichtung geeignet sind, enthalten erfindungsgemäße Zusammensetzungen, und zwar vorzugsweise solche, denen ein Verdickungsmittel der oben genannten Art zugefügt ist. Sie enthalten daneben im Normalfall Wasser und einen oder mehrere Dispergatoren. Diese Formulierungen liegen in Form homogener, wäßriger, hochviskoser bis pastenförmiger Dispersionen vor. Sie können mit üblichen Beschichtungstechnologien auf die Flächengebilde aus Fasermaterialien aufgebracht werden. Die für die Herstellung solcher homogener wäßriger Beschichtungsformulierungen geeigneten Dispergatoren sind die gleichen wie oben für den Fall der Pflastertechnologie angegebenen.

Mit Formulierungen, welche erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten, können Flächengebilde aus den verschiedensten Fasermaterialien beschichtet werden. Die Flächengebilde können Gewebe, Gewirke, non-wovens, Florartikel usw. sein, welche z. B. für Dekorationsstoffe, Möbelbezüge, Teppiche, Wandbezüge, Sitzbezüge verwendet werden. Als Fasermaterialien kommen insbesondere Materialien in Frage, welche Cellulose-, regenerierte Cellulose-, Polyester-, Polyamid- oder Polyacrylnitrilfasern oder Gemische solcher Fasern enthalten. Nach Beschichten und Trocknen der Materialien erhält man hochwertige Artikel mit flammhemmenden Eigenschaften.

Die Erfindung wird nunmehr durch ein Ausführungsbeispiel veranschaulicht.

#### Beispiel

Es wurde eine erfindungsgemäße Zusammensetzung mit folgenden Bestandteilen hergestellt:

- a) 2,1 kg einer etwa 50-%igen wäßrigen Dispersion (Komponente b)) eines Copolymeren, das aus Vinylacetat und Ethylen aufgebaut ist (Vinnapas®-Dispersion EN 428 der Fa. Wacker, DE),
- b) 0,7 kg (Komponente a)) eines Gemischs aus ca. 25 Gew.% Wasser und ca. 75 Gew.% eines Produkts der oben erwähnten Formel (I) mit  $X_1$  und  $X_2 = S$ , und  $R^1 = -O-$  (Sando-flam® 5060 PK der Fa. Sandoz, CH),
- c) 0,38 kg (Komponente d)) eines mikroverkapselten Ammoniumpolyphats (Hostaflam® AP 462 der Fa. Hoechst, DE),
- d) 0,42 kg Aluminiumhydroxid in Pulverform,
- e) 0,14 kg (Komponente c)) eines Phosphorsäuretriesters, nämlich Diphenyl-isodecylphosphat (Santicizer® 148 der Fa. Monsanto),
- f) 0,03 kg Hydroxyethylcellulose (Komponente e)) (Ceilsize® HEC QP 52000 H der Fa. Union Carbide),
- g) 0,9 kg Wasser.

Daneben wurden bei Herstellung der Zusammensetzung noch kleinere Mengen eines Entschäumers auf Silikonbasis und eines Biocids mitverwendet. Die Herstellung erfolgte durch Zusammengeben aller Komponenten bei Raumtemperatur und Rühren zwecks Homogenisierung, wobei die Hydroxyethylcellulose erst gegen Ende zugesetzt wurde. Anschließend erfolgte noch eine Feinhomogenisierung mittels einer Kolloidmühle. Es resultierte eine hochviskose, eben noch fließfähige Dispersion. Mit dieser Dispersion wurden

- a) bedruckte Baumwoll-Flachgewebe (von der für Dekostoffe oder Möbelbezugsstoffe verwendbaren Art), Flächengewicht 180 g/m<sup>2</sup> sowie
- b) gefärbtes Polgewebe (Rücken- bzw. Basisgewebe = Baumwolle, Pol = Polyacrylnitril, Einsatzgebiet Bezugstoff für Sitzmöbel), Flächengewicht 370 g/m<sup>2</sup> und
- c) Gewebe (buntgewebt) aus 100% Polyester (Flächengewicht 310 g/m<sup>2</sup>) jeweils auf einer Oberfläche beschichtet. Die Beschichtung erfolgte bei Raumtemperatur auf einer Beschichtungsanlage mit Walzenraket. Nach Beschichtung wurden die Gewebe getrocknet (ca. 130°C, ca. 5 Minuten). Nach Trocknung betrug die Auflage bei Gewebe a) etwa 55 g/m<sup>2</sup> Gewebe, bei Gewebe b) etwa 110 g/m<sup>2</sup> und bei Gewebe c) etwa 125 g/m<sup>2</sup>.

Alle 3 beschichteten Gewebe wiesen angenehm weichen Griff auf und bestanden die Brenntests nach BS 5852 (match-Test, Zigarettentest und "Crib V"-Test). Die beschichtete Oberfläche der Gewebe zeigte in allen 3 Fällen gute Transparenz der Beschichtung.

#### Patentansprüche

1. Zusammensetzung, welche im wesentlichen frei von Antimon- und frei von Halogenverbindungen ist und mindestens folgende Komponenten enthält:

- a) eine Verbindung oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel I,



15



25

30



36

40

45

43

50